



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C08G 65/20, 65/10, B01J 21/16</b>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/36459</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juli 1999 (22.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00220	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Januar 1999 (15.01.99)	
(30) Prioritätsdaten: 198 01 462.7 16. Januar 1998 (16.01.98) DE	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ELLER, Karsten [DE/DE]; Bayernstrasse 45, D-67061 Ludwigshafen (DE). RÜTTER, Heinz [DE/DE]; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbietstrasse 10, D-67549 Worms (DE). BECKER, Rainer [DE/DE]; Im Haseneck 22, D-67098 Bad Dürkheim (DE).	
(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYTETRAHYDROFURAN

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYTETRAHYDROFURAN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the production of polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers or diesters or monoesters thereof by polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer in acid-activated calcium montmorillonites as a catalyst. The calcium montmorillonite has a BET surface of at least 300 m<sup>2</sup>/g, an acidity of at least 0.02 mmol/g at pK<sub>s</sub> < -3 and a pore volume of at least 0.40 cm<sup>3</sup>/g with pore sizes ranging from 30 to 200 Å.

(57) Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Calcium-Montmorilloniten als Katalysator, besitzt der Calcium-Montmorillonit eine BET-Oberfläche von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g, eine Acidität von mindestens 0.02 mmol/g bei pK<sub>s</sub> < -3 und ein Porenvolumen von mindestens 0.40 cm<sup>3</sup>/g für Porengrößen im Bereich von 30 bis 200 Å.

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

<b>AL</b>	Albanien	<b>ES</b>	Spanien	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slowenien
<b>AM</b>	Armenien	<b>FI</b>	Finnland	<b>LT</b>	Litauen	<b>SK</b>	Slowakei
<b>AT</b>	Österreich	<b>FR</b>	Frankreich	<b>LU</b>	Luxemburg	<b>SN</b>	Senegal
<b>AU</b>	Australien	<b>GA</b>	Gabun	<b>LV</b>	Lettland	<b>SZ</b>	Swasiland
<b>AZ</b>	Aserbaidschan	<b>GB</b>	Vereinigtes Königreich	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tschad
<b>BA</b>	Bosnien-Herzegowina	<b>GE</b>	Georgien	<b>MD</b>	Republik Moldau	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbados	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagaskar	<b>TJ</b>	Tadschikistan
<b>BE</b>	Belgien	<b>GN</b>	Guinea	<b>MK</b>	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	<b>TM</b>	Turkmenistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Griechenland	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Türkei
<b>BG</b>	Bulgarien	<b>HU</b>	Ungarn	<b>MN</b>	Mongolei	<b>TT</b>	Trinidad und Tobago
<b>BJ</b>	Benin	<b>IE</b>	Irland	<b>MR</b>	Mauretanien	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brasilien	<b>IL</b>	Israel	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Uganda
<b>BY</b>	Belarus	<b>IS</b>	Island	<b>MX</b>	Mexiko	<b>US</b>	Vereinigte Staaten von Amerika
<b>CA</b>	Kanada	<b>IT</b>	Italien	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Usbekistan
<b>CF</b>	Zentralafrikanische Republik	<b>JP</b>	Japan	<b>NL</b>	Niederlande	<b>VN</b>	Vietnam
<b>CG</b>	Kongo	<b>KE</b>	Kenia	<b>NO</b>	Norwegen	<b>YU</b>	Jugoslawien
<b>CH</b>	Schweiz	<b>KG</b>	Kirgisistan	<b>NZ</b>	Neuseeland	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	Demokratische Volksrepublik Korea	<b>PL</b>	Polen		
<b>CM</b>	Kamerun	<b>KR</b>	Republik Korea	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	China	<b>KZ</b>	Kasachstan	<b>RO</b>	Rumänien		
<b>CU</b>	Kuba	<b>LC</b>	St. Lucia	<b>RU</b>	Russische Föderation		
<b>CZ</b>	Tschechische Republik	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Sudan		
<b>DE</b>	Deutschland	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Schweden		
<b>DK</b>	Dänemark	<b>LR</b>	Liberia	<b>SG</b>	Singapur		

---

**Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran**

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern 10 dieser Polymere durch die Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Calcium-Montmorilloniten.

Polytetrahydrofuran ("PTHF"), auch Polyoxybutylenglykol genannt, ist in der 15 Kunststoff- und Kunstoffindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und dient unter anderem zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren, zu deren Herstellung es als Diolkomponente eingesetzt wird. Daneben ist es - wie auch manche seiner Derivate - in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, zum Beispiel als Dispergiermittel oder beim Entfärbeln ("Deinken") von Altpapier.

20

PTHF wird technisch vorteilhafterweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran an geeigneten Katalysatoren in Gegenwart von Reagenzien hergestellt, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts auf den gewünschten Wert ermöglicht 25 (Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zusätzlich funktionelle Gruppen an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden. So können zum Beispiel durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester des PTHF 30 hergestellt werden.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette des PTHF eingebaut, haben also nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern auch die eines Comonomers und können daher mit gleicher Berechtigung als Telogen oder als Comonomer bezeichnet werden.

- 5 Beispiele für solche Comonomere sind Wasser oder Telogene mit zwei Hydroxylgruppen wie Dialkohole. Beispiele für solche Dialkohole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder niedermolekulares PTHF. Weiterhin sind als Comonomere 1,2-Alkylenoxide, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die
- 10 Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren. Auf diese Weise kann das PTHF chemisch modifiziert werden. Ein Beispiel dafür ist die Verwendung des Telogens 2-Butin-1,4-diol, dessen Zugabe zum Vorhandensein eines Anteils an C≡C-Dreifachbindungen in den Polymerketten des PTHF führt.
- 15 Derartig modifiziertes PTHF kann durch die Reaktivität dieser Dreifachbindungen an diesen Stellen chemisch weiter veredelt werden, zum Beispiel durch Hydrierung der Dreifach- zu Doppelbindungen, durch anschließende Anpolymerisation anderer Monomere ("Pfropfen") zur Einstellung der Eigenschaften des Polymers, Vernetzung zur Bildung von Polymeren mit vergleichsweise starrer Struktur, oder
- 20 andere gängige Maßnahmen der Polymerchemie. Die komplette Hydrierung der vorhandenen Dreifachbindungen ist ebenfalls möglich und führt im allgemeinen zu PTHF mit einer besonders niedrigen Farbzahl.

- 25 In der DE-B-1 226 560 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran diacetaten beschrieben. Diese werden durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Bleicherden als Katalysator erhalten. Insbesondere werden Aluminiumhydrosilikate oder Aluminium-Magnesiumsilikate vom Typus des Montmorilloniten, die durch Säure aktiviert sein können, eingesetzt. Beispielsweise werden eine saure Montmorillonit-Erde mit der Handelsbezeichnung
- 30 "Tonsil®" und als Telogen Essigsäureanhydrid eingesetzt.

Bei Verwendung der Montmorillonite gemäß DE-B-1 226 560 werden PTHF-Diacetate erhalten, die eine relativ hohe Farbzahl nach APHA aufweisen. Wird ein Produkt mit einer niedrigen Farbzahl gewünscht, so muß das nach DE-A-1 226 560 erhaltene Gemisch zusätzlichen Reinigungsschritten unterworfen werden.

5

WO 94/05719 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiestern unter Verwendung eines Katalysators des Aluminiumsilikat-Typs. Anstelle bekannter natürlicher Montmorillonite werden neben amorphen Aluminiumsilikaten oder Zeolithen säureaktivierte und kalzinierte Kaoline 10 eingesetzt.

Gemäß DE-C-195 13 493 werden zur Herstellung von Polytetramethylenetherglykoldiester säureaktivierte Magnesium-Aluminium-Hydrosilikate vom Attapulgit-Typ als Katalysator eingesetzt. Die Verwendung dieser Katalysatoren anstelle der 15 bekannten Montmorillonit-, Zeolith- oder Kaolinkatalysatoren soll zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten und gleichmäßigeren Eigenschaften und enger Molekulargewichtsverteilung der erhaltenen Polymerivate führen.

US 5,210,283 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von pTHF in Gegenwart 20 von Säureanhydriden an säureaktivierten Bleicherden, die vor ihrer Verwendung bei Temperaturen oberhalb von 600°C kalziniert wurden. Als Vorteil der Methode wird eine enge Molekulargewichtsverteilung des resultierenden Produkts hervorgehoben, die Farbzahl wird jedoch dadurch nicht vermindert.

25 US 4,127,513 beschreibt ein Verfahren zur Minimierung cyclischer Oligomeren in THF/Alkylenoxid-Copolymerisaten an säureaktivierten Montmorilloniten mit einer Acidität von 0.1 bis 0.9 mEq. H<sup>+</sup> pro g; auch hier wird keine Farbzahlverbesserung erwähnt.

US 4,228,272 beschreibt eine Verbesserung gegenüber US 4,127,513, indem ein säureaktivierter Montmorillonit mit einem Porenvolumen von 0.4 - 0.8 cm<sup>3</sup>/g, einer Oberfläche von 220 - 260 m<sup>2</sup>/g und einem durchschnittlichen Porenvolumen von 0.1 - 0.3 µm verwendet wird. Der eingesetzte Katalysator KO<sup>®</sup> von Südchemie bewirkt 5 jedoch nur eine Farbzahlverbesserung im Anfangsstadium der Polymerisation.

Die bekannten Katalysatorsysteme besitzen jedoch noch keine ausreichende Aktivität für eine technische Durchführung des Verfahrens, insbesondere unter Einsatz von technischem THF.

10

Da die Wirtschaftlichkeit eines heterogen-katalysierten PTHF-Verfahrens entscheidend von der Produktivität des Katalysators und von der Reinheit der erhaltenen Produkte abhängt, lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für ein PTHF-Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem höhere 15 Polymer-Ausbeuten bei niedrigerer Farbzahl des erhaltenen PTHF erreichbar sind.

20

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in

25

Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Calcium-Montmorilloniten als Katalysator, bei dem der Calcium-Montmorillonit eine BET-Oberfläche von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g, eine Acidität von mindestens 0.02 mmol/g bei pK<sub>s</sub> < -3 und ein Porenvolumen von mindestens 0.40 cm<sup>3</sup>/g für Porengrößen im Bereich von 30 bis 200 Å besitzt.

25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Montmorillonite gehören zu den Tonen, spezifischer zu der Klasse der Smectite. Für das erfindungsgemäße Verfahren können die Montmorillonite entweder natürlichen Ursprungs oder synthetischen Ursprungs sein. Bevorzugt werden natürliche Calcium-Montmorillonite eingesetzt.

30

Vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Montmorillonit-

Katalysatoren vorzugsweise in Säure aktiviert. Die Aktivierung kann nach Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in DE-B-10 69 583 oder EP-A-0 398 636 beschrieben sind. Die Säureaktivierung kann mit verschiedenen Säuren erfolgen, bevorzugt sind die üblichen Mineralsäuren oder organische Carbonsäuren.

5 Bevorzugt sind die Säuren ausgewählt aus der Gruppe Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure oder Citronensäure. Besonders bevorzugt sind Schwefelsäure und/oder Salzsäure.

Für die Säureaktivierung wird der Montmorillonit in Pulverform in der Säure 10 suspendiert, wobei der Feststoffgehalt der Suspension vorzugsweise 1 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension, beträgt. Die Säurekonzentration richtet sich nach der verwendeten Säure und der Art des eingesetzten Tones. Sie kann stark variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 100%. Im Falle von Schwefelsäure und 15 Salzsäure wird vorzugsweise eine Konzentration von 20 bis 50 % verwendet. Unter Rühren wird die Suspension bei einer Temperatur von vorzugsweise 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 50 bis 110°C, für vorzugsweise 0,5 bis 24 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 15 Stunden, umgesetzt. Sodann wird der säureaktivierte Montmorillonit beispielsweise durch Filtration abgetrennt. Um anhaftende 20 Säurespuren zu entfernen, wird anschließend mit destilliertem oder deionisiertem Wasser gewaschen und dann getrocknet oder kalziniert. Die Trocknung der Montmorillonit-Katalysatoren erfolgt zweckmäßigerweise bei normalem Druck und Temperaturen von 80 bis 200°C, bevorzugt 100 bis 150°C, für 1 bis 20 Stunden. Es kann auch bei verminderter Druck und niedrigeren Temperaturen getrocknet 25 werden. Die Kalzinierung der getrockneten Katalysatoren erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 150 bis 600°C, besonders bevorzugt 200 bis 500°C, insbesondere 300 bis 500°C, für einen Zeitraum von 0,5 bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 bis 5 Stunden. Die Säureaktivierung kann aber auch auf eine andere, an sich bekannte Weise erfolgen. Beispielsweise kann die Säure durch Versprühen 30 oder Verkneten unter gleichzeitiger Verformung mit dem Montmorilloniten in Kontakt gebracht werden.

Durch die Säurebehandlung wird der Katalysator vorzugsweise von Alkalimetallionen freigewaschen. Der fertige Katalysator enthält vorzugsweise weniger als 3 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Alkalimetallionen (bestimmt nach Glühen bei 900°C), um eine 5 hohe Aktivität sicherzustellen.

Da Wasser als Telogen mit THF polymerisieren kann, ist bei Verwendung anderer Telogene/Comonomere als Wasser eine Trocknung und/oder Kalzinierung der Montmorillonit-Katalysatoren unter den vorstehenden Bedingungen vor ihrer 10 Verwendung ratsam.

Die erfindungsgemäß anwendbaren Katalysatoren können für die Polymerisation von THF in Form von Pulvern, beispielsweise bei der Durchführung des Verfahrens in Suspensionsfahrweise, oder zweckmäßigerweise als Formkörper, z.B. in Form 15 von Zylindern, Kugeln, Ringen oder Splitt, insbesondere bei einer Festbettanordnung des Katalysators, welche bei Verwendung z.B. von Schlaufenreaktoren oder beim kontinuierlichen Betrieb des Verfahrens bevorzugt ist, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

20 Als Telogen, d.h. als Substanz, die den Kettenabbruch der Polymerisationsreaktion bewirkt, eignen sich bei der Herstellung von PTHF-Diestern Carbonsäureanhydride, die von C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren abgeleitet sind, beispielsweise Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid. Die bei Verwendung dieser Telogene entstehenden PTHF-Diester lassen sich mit 25 verschiedenen Verfahren in PTHF überführen (z.B. nach US 4,460,796).

Als Telogen zur Herstellung der PTHF-Monoester von Monocarbonsäuren dienen im allgemeinen C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, 2-Ethylhexansäure, Acrylsäure und Methacrylsäure.

Als Telogen zur Herstellung von Copolymeren des THF eignet sich beispielsweise 1,4-Butindiol. Das resultierende Copolymer läßt sich anschließend durch Hydrierung der Dreifachbindungen in PTHF umwandeln, zeigt aber auch als solches interessante Eigenschaften.

5

Andere Copolymeren von THF lassen sich durch die Verwendung von 1,2-Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Methyltetrahydrofuran oder Diolen wie Ethylenglykol oder 1,6-Hexandiol erhalten.

10

Bei Verwendung der Telogene Wasser und/oder 1,4-Butandiol erhält man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF in einem Schritt. Gewünschtenfalls kann auch niedermolekulares, offenkettiges PTHF eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton als Telogen in die Polymerisationsreaktion zurückgeführt werden, wo es in 15 höhermolekulares PTHF umgewandelt wird. Da 1,4-Butandiol und niedermolekulares PTHF zwei Hydroxylgruppen haben, werden sie nicht nur als Telogen an den Kettenenden der PTHF-Kette, sondern auch in die PTHF-Kette als Monomer eingebaut.

- 20 Das Telogen wird zweckmäßigerweise gelöst im THF der Polymerisation zugeführt. Da das Telogen den Abbruch der Polymerisation bewirkt, läßt sich über die eingesetzte Telogenmenge das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder PTHF-Diesters steuern. Je mehr Telogen im Reaktionsgemisch enthalten ist, desto niedriger wird das mittlere Molekulargewicht des PTHF oder des betreffenden
- 25 PTHF-Derivates. Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung können PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton gezielt hergestellt werden. Vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren PTHF bzw. die betreffenden PTHF-Derivate mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 10000 Dalton, besonders bevorzugt von
- 30 650 bis 5000 Dalton hergestellt.

Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THF, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck 5 des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden.

Üblicherweise beträgt der Druck 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar.

10

Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z.B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

15

Besonders vorteilhaft ist die Ausführung der Polymerisation unter einer Wasserstoffatmosphäre. Diese Ausführungsform bewirkt eine besonders niedrige Farbzahl der entstehenden Polymerivate. Der Wasserstoffpartialdruck kann dabei zwischen 0,1 und 50 bar gewählt werden. Durch Dotierung des Calcium-20 Montmorilloniten mit Übergangsmetallen der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems, beispielsweise mit Ruthenium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Palladium und/oder Platin, kann bei einer Durchführung der Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff die Farbzahl noch weiter verbessert werden.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich betrieben werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen in der Regel die kontinuierliche Betriebsweise bevorzugt wird.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise werden die Reaktanden THF, das 30 betreffende Telogen und der Katalysator im allgemeinen in einem Rührkessel oder Schlaufenreaktor bei den angegebenen Temperaturen solange umgesetzt, bis der

gewünschte Umsatz des THF erreicht ist. Die Reaktionsszeit kann in Abhängigkeit von der zugesetzten Katalysatormenge 0,5 bis 40, vorzugsweise 1 bis 30, Stunden betragen. Die Katalysatoren werden zur Polymerisation im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 70 Gew.-%, und besonders 5 bevorzugt von 8 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten THFs, zugesetzt.

Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsaustrag im Falle der diskontinuierlichen Betriebsweise vom darin befindlichen Katalysator zweckmäßigerweise durch 10 Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt. Der vom Katalysator befreite Polymerisationsaustrag wird im allgemeinen destillativ aufgearbeitet, wobei zweckmäßigerweise nicht umgesetztes THF abdestilliert wird, und dann gewünschtenfalls niedermolekulare PTHF-Oligomere vom Polymerisat durch Destillation bei verminderter Druck abgetrennt werden.

15

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders aktiven Katalysatoren zeichnen sich dadurch aus, daß sie durch Säureaktivierung von Calcium-Montmorilloniten hergestellt wurden, in der Art, daß sie dadurch eine BET-Oberfläche von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g, eine Acidität von mindestens 0.02 mmol/g bei 20 pK<sub>s</sub> < -3 und ein Porenvolumen von mindestens 0.40 cm<sup>3</sup>/g für Porengrößen im Bereich von 30 bis 200 Å besitzen.

Die BET-Oberfläche (5-Punkt-Methode) und das Porenvolumen werden dabei aus den Stickstoff-Adsorptions/Desorptionsisothermen erhalten. Zur Bestimmung des 25 Porenvolumens zwischen 30 und 200 Å wird die BJH-Desorptionsverteilung ausgewertet. Das kumulative Porenvolumen beim mittleren Porendurchmesser 200 Å wird hierzu von dem entsprechenden Wert bei 30 Å subtrahiert. Die Acidität wird durch Titration gegen den Hammett-Indikator Dicinnamylidenaceton (pK<sub>s</sub> = - 3.0) bestimmt, wie in Tanabe et al., New Solid Acids and Bases, Stud. 30 Surf. Sci. Catal. **51**, 1989, Chapter 2, sowie Benesi, J. Phys. Chem. **61**, 1957, S. 970 - 973, näher beschrieben. Zur Bestimmung der Acidität wird der getrocknete

Katalysator in einem inerten aprotischen Lösungsmittel wie Toluol suspendiert und der Indikator mit dem definierten  $pK_s$ -Wert von -3 sowie *n*-Butylamin oder eine ähnliche Base werden zugesetzt. Da die Reaktion der Feststoffsäure mit der Base langsam erfolgt, kann nicht in der üblichen Weise mittels einer Bürette titriert

5 werden, sondern es werden in mehreren Ansätzen steigende Mengen an Base zugesetzt, über Nacht geschüttelt und am nächsten Morgen nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt, bei welcher Basenmenge der Umschlag erfolgt ist. Es ergibt sich so eine quantitative Aussage über die Menge an Aciditätszentren in mmol

10 Base pro Gramm Feststoffsäure unterhalb des  $pK_s$ -Wertes des Indikators,

10 d. h. -3.

Vorzugsweise beträgt die BET-Oberfläche des Calcium-Montmorilloniten zwischen 300 und 400  $m^2/g$ . Vorzugsweise beträgt die Acidität zwischen 0,02 und 0,1 mmol/g bei  $pK_s < -3$ . Das Porenvolumen für Porengrößen im Bereich von 30 - 200 Å beträgt

15 vorzugsweise zwischen 0,40 und 1,0  $cm^3/g$ .

Die bisher für die THF-Polymerisation bekannten Katalysatoren Tonsil®, K 10®, KO®, KSF®, KP 10®, etc. (vergleiche DE-B-1 226 560, DE-A-28 01 792, US 4,228,272) werden aus Natrium-Montmorilloniten durch Säureaktivierung hergestellt und erfüllen nicht die erfindungsgemäßen Bedingungen bezüglich der BET-Oberfläche, des Porenvolumens und der Acidität.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

## 25 BEISPIELE

### Katalysatorherstellung

#### Katalysator V1 (Vergleichsbeispiel)

30 Katalysator V1 war ein säureaktivierter Natrium-Montmorillonit (Tonsil Optimum 210 FF® von Südchemie) mit einer BET-Oberfläche von  $239 m^2/g$ , einem

Porenvolumen von  $0.31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  im Bereich von 30 bis 200 Å und ohne Acidität  $< \text{pK}_s -3$ .

Katalysator V2 (Vergleichsbeispiel)

5 Katalysator V2 war ein säureaktivierter Natrium-Montmorillonit (K 10<sup>®</sup> von Südchemie) mit einer BET-Oberfläche von  $270 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , einem Porenvolumen von  $0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  im Bereich von 30 bis 200 Å und einer Acidität von  $0.037 \text{ mmol g}^{-1} < \text{pK}_s -3$ .

10 Katalysator A

Katalysator A war ein säureaktivierter Calcium-Montmorillonit (XMP-4<sup>®</sup> von Laporte) mit einer BET-Oberfläche von  $327 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , einem Porenvolumen von  $0.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  im Bereich von 30 bis 200 Å und einer Acidität von  $0.042 \text{ mmol g}^{-1} < \text{pK}_s -3$ .

15

Katalysator V3 (Vergleichsbeispiel)

Der Katalysator V3 bestand aus Strängen des Katalysators V2. Hierzu wurde das K 10 Pulver mit Wasser in einem Kneter vermengt und in einer Strangpresse zu Strängen verformt. Diese wurden anschließend bei 350°C kalziniert.

20

Katalysator V4 (Vergleichsbeispiel)

Katalysator V4 war ein säureaktivierter Natrium-Montmorillonit (KO<sup>®</sup> von Südchemie) mit einer BET-Oberfläche von  $264 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

25 Katalysator B

Der Katalysator B bestand aus Strängen des Katalysators A. Hierzu wurde das XMP-4 Pulver mit Wasser in einem Kneter vermengt und in einer Strangpresse zu Strängen verformt. Diese wurden anschließend bei 350°C kalziniert.

## Polymerisation

### Beispiel 1

In einem 500 ml fassenden Rührkolben werden 182 g Tetrahydrofuran und 18 g

5 Acetanhydrid vorgelegt und auf 50°C erwärmt. Unter Rühren (180 U/min) werden 10 g Katalysator hinzugefügt, und es wird 45 min bei 50°C gerührt. Anschließend wird der Katalysator über ein Druckfilter abfiltriert. Vom Filtrat wird die Farbzahl bestimmt und dieses dann am Rotationsverdampfer eingedampft (30 min bei 150°C/1013 mbar und 30 min bei 150°C/0.2-0.3 mbar). Das so erhaltene pTHF-

10 Diacetat wird zur Umsatzbestimmung ausgewogen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

15

Katalysator	Umsatz [%]	Farbzahl Filtrat [APHA]
V1	8.3	25
V2	28.9	15
A	34.4	5
V4	15.3	17

Die Beispiele zeigen deutlich die Vorteile des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber den nach dem Stand der Technik bekannten Vergleichskatalysatoren V1,

20 V2 und V4: bei höherem Umsatz wird sogar eine niedrigere Farbzahl erreicht.

Beispiel 2

In eine Umlaufapparatur wurden jeweils 1.2 Liter Katalysatorstränge eingebaut. Der Reaktor wurde mit 60 ml/h einer THF/Essigsäureanhydrid-Mischung (6.9 Gew.-% Essigsäureanhydrid) als Zulauf beschickt (Rieselfahrweise geflutet); die Rückführung betrug 8 l/h. Bei gleicher Umlaufmenge wurde nach 13 Tagen der Zulauf auf 90 ml/h erhöht und nach 33 Tagen auf 120 ml/h. Von den Austrägen wurde täglich die Farbzahl bestimmt und diese dann am Rotationsverdampfer eingedampft (30 min bei 150°C/1013 mbar und 30 min bei 150°C/0.2-0.3 mbar). Das so erhaltene pTHF-Diacetat wird zur Umsatzbestimmung ausgewogen. Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse bei den jeweiligen Einstellungen für die Katalysatoren V3 und B. Innerhalb der Versuchszeit von jeweils 40 Tagen konnte keine Desaktivierung festgestellt werden; die Austräge zeigten jeweils konstante Umsätze und Farbzahlen. Das Molgewicht lag jeweils bei ca. 900 Dalton.

## 15 Tabelle 2

Katalysator	Zulauf [ml h <sup>-1</sup> ]	Umsatz [%]	Farbzahl Filtrat [APHA]
V3	60	57.5	100
B	60	57.5	90
V3	90	55.5	150
B	90	55.5	90
V3	120	54.0	150
B	120	54.0	90

Der Vergleich zeigt, daß der erfindungsgemäße Katalysator B bei gleichem (Gleichgewichts-)Umsatz wie der Vergleichskatalysator V3 eine deutlich niedrigere Farbzahl liefert. In der Anfangsphase erreichte der Katalysator B auch deutlich schneller das Gleichgewicht, was seine höhere Aktivität widerspiegelt.

**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren oder Diestern oder Monoestern davon durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an säureaktivierten Calcium-Montmorilloniten als Katalysator,

10 dadurch gekennzeichnet, daß der Calcium-Montmorillonit eine BET-Oberfläche von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g, eine Acidität von mindestens 0.02 mmol/g bei pK<sub>s</sub> < -3 und ein Porenvolumen von mindestens 0.40 cm<sup>3</sup>/g für Porengrößen im Bereich von 30 bis 200 Å besitzt.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des Ca-Montmorilloniten zwischen 300 und 400 m<sup>2</sup>/g beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Acidität des Ca-Montmorilloniten zwischen 0,02 und 0,1 mmol/g bei pK<sub>s</sub> < -3 beträgt.

20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Porenvolumen des Ca-Montmorilloniten zwischen 0,40 und 1,0 cm<sup>3</sup>/g für Porengrößen im Bereich von 30 bis 200 Å beträgt.

25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Montmorillonit vor dem Einsatz in der Polymerisation bei 200 bis 600°C kalziniert wird.

30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator mit mindestens einem Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente dotiert ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator weniger als 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Alkalimetallionen enthält.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Telogen und/oder Comonomer Wasser, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 200 bis 700 Dalton, eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäure, ein Carbonsäureanhydrid aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäuren, 1,2-Alkylenoxide, 2- oder 3-Methyltetrahydrofuran, Diole oder Gemische dieser Telogene und/oder Comonomere verwendet.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Acetanhydrid als Telogen verwendet.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/EP 99/00220

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08G65/20 C08G65/10 B01J21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 228 272 A (DEL PESCO THOMAS W) 14 October 1980 cited in the application see claim 1 ----	1-10
A	US 4 127 513 A (BELLIS HAROLD E) 28 November 1978 cited in the application see column 1, line 67; claim 1 ----	1-10
A	DE 28 01 792 A (BASF AG) 19 July 1979 cited in the application see example 3 ----	1-10
A	US 4 192 943 A (ROBINSON IVAN M) 11 March 1980 see claim 1 ----	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

<sup>o</sup> Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

07/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/EP 99/00220

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 614 572 A (NESVADBA PETER ET AL) 25 March 1997 see column 26, paragraph 65 ----	1
A	US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11 May 1982 see claim 1 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 4228272	A 14-10-1980	NONE			
US 4127513	A 28-11-1978	NONE			
DE 2801792	A 19-07-1979	EP 0003112 A			25-07-1979
		JP 1414895 C			10-12-1987
		JP 54116095 A			10-09-1979
		JP 62019452 B			28-04-1987
		US 4243799 A			06-01-1981
		US 4189566 A			19-02-1980
US 4192943	A 11-03-1980	CA 1143893 A			29-03-1983
		EP 0004356 A			03-10-1979
		EP 0006107 A			09-01-1980
		BE 875578 A			15-10-1979
		JP 1134858 C			14-02-1983
		JP 55000795 A			07-01-1980
		JP 57025567 B			31-05-1982
US 5614572	A 25-03-1997	AT 177740 T			15-04-1999
		BR 9403592 A			16-05-1995
		CA 2132134 A			18-03-1995
		CN 1106032 A			02-08-1995
		CZ 9402261 A			12-04-1995
		DE 59407946 D			22-04-1999
		EP 0644190 A			22-03-1995
		JP 7247278 A			26-09-1995
		SK 110394 A			07-06-1995
		US 5693829 A			02-12-1997
		US 5807505 A			15-09-1998
		ZA 9407184 A			17-03-1995
US 4329445	A 11-05-1982	US 4235751 A			25-11-1980

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00220

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08G65/20 C08G65/10 B01J21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 228 272 A (DEL PESCO THOMAS W) 14. Oktober 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 ---	1-10
A	US 4 127 513 A (BELLIS HAROLD E) 28. November 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 67; Anspruch 1 ---	1-10
A	DE 28 01 792 A (BASF AG) 19. Juli 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 3 ---	1-10
A	US 4 192 943 A (ROBINSON IVAN M) 11. März 1980 siehe Anspruch 1 ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

7. Mai 1999

07/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, T

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00220

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 614 572 A (NESVADBA PETER ET AL) 25. März 1997 siehe Spalte 26, Absatz 65 ----	1
A	US 4 329 445 A (DEL PESCO THOMAS W) 11. Mai 1982 siehe Anspruch 1 -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
US 4228272	A 14-10-1980	KEINE			
US 4127513	A 28-11-1978	KEINE			
DE 2801792	A 19-07-1979	EP 0003112 A		25-07-1979	
		JP 1414895 C		10-12-1987	
		JP 54116095 A		10-09-1979	
		JP 62019452 B		28-04-1987	
		US 4243799 A		06-01-1981	
		US 4189566 A		19-02-1980	
US 4192943	A 11-03-1980	CA 1143893 A		29-03-1983	
		EP 0004356 A		03-10-1979	
		EP 0006107 A		09-01-1980	
		BE 875578 A		15-10-1979	
		JP 1134858 C		14-02-1983	
		JP 55000795 A		07-01-1980	
		JP 57025567 B		31-05-1982	
US 5614572	A 25-03-1997	AT 177740 T		15-04-1999	
		BR 9403592 A		16-05-1995	
		CA 2132134 A		18-03-1995	
		CN 1106032 A		02-08-1995	
		CZ 9402261 A		12-04-1995	
		DE 59407946 D		22-04-1999	
		EP 0644190 A		22-03-1995	
		JP 7247278 A		26-09-1995	
		SK 110394 A		07-06-1995	
		US 5693829 A		02-12-1997	
		US 5807505 A		15-09-1998	
		ZA 9407184 A		17-03-1995	
US 4329445	A 11-05-1982	US 4235751 A		25-11-1980	